

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238128

**(43)Date of publication of application : 27.08.2003**

**(51)Int.Cl.**

**C01B 31/02**

(21)Application number : **2002-043333** (71)Applicant : **MITSUBISHI CHEMICALS**  
**CORP**

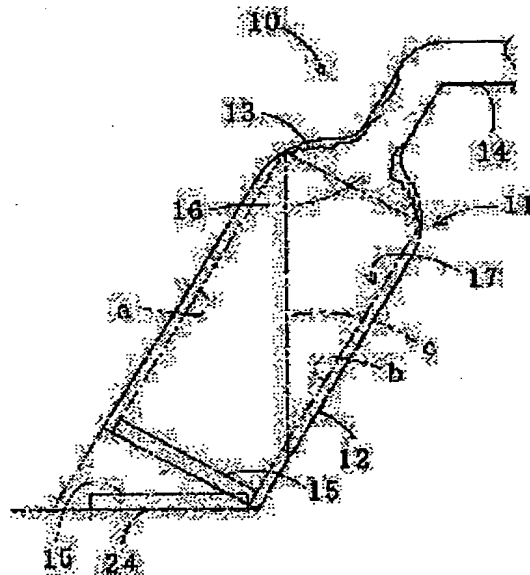
(22)Date of filing : **20.02.2002** (72)Inventor : **TAKEHARA HIROAKI  
YAMAMOTO TAKAHARU  
ARIKAWA MINEYUKI**

**(54) MANUFACTURING FACILITY FOR FULLERENE AND METHOD OF MANUFACTURING FULLERENE USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing facility for fullerenes, which is not affected on processing of a reaction furnace even if soot adhered on a ceiling part of the reaction furnace is dropped, and to provide a method of manufacturing the fullerenes.

**SOLUTION:** The fullerenes 10 are manufactured by utilizing the manufacturing facility. The method of manufacturing the fullerenes that an oxygen containing gas and a carbon containing fuel gas are fed into the reaction furnace 11 through a burner 15 equipped as a part of the reaction furnace 11, and reacted under a reduced pressure, wherein the burner 15 is practically placed avoiding just under the place of a soot adhering region 16 of the reaction furnace 11.



## LEGAL STATUS

**[Date of request for examination]**

**[Date of sending the examiner's decision of rejection]**

**[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]**

**[Date of final disposal for application]**

[Patent number]

**[Date of registration]**

[Number of appeal against examiner's

• decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-238128  
(P2003-238128A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 B 31/02

識別記号  
101

F I  
C O 1 B 31/02

テーマコード(参考)  
4G046

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-43333(P2002-43333)

(22) 出願日 平成14年2月20日(2002.2.20)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 武原 弘明

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内

(72)発明者 山本 隆晴

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100090697

弁理士 中前 富士男

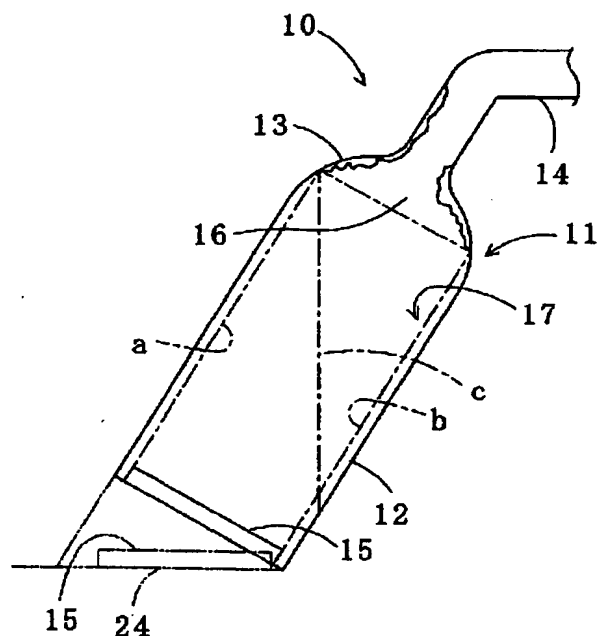
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 フラーレン類の製造設備及びこれを用いたフラーレン類の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 仮に反応炉の天井部分に付着した煤が落下しても、反応炉の操業に影響を受けないフラーレン類の製造設備及びこれを用いたフラーレン類の製造方法を提供する。

【解決手段】 反応炉１１の一部に設けたバーナー１５から酸素含有ガスと炭素含有燃料ガスとを反応炉１１内に供給し、減圧下でこれらを反応させて煤を発生させながらフラーレン類を製造するフラーレン類の製造設備１０及びその製造方法であって、反応炉１１の煤付着領域１６の直下位置を実質的に避けて、バーナー１５を反応炉１１に設けた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応炉内に該反応炉の一部に設けたバーナーから酸素含有ガスと炭素含有燃料ガスとを供給し、減圧下でこれらを反応させて煤を発生させながらフラーレン類を製造するフラーレン類の製造設備であって、前記反応炉の煤付着領域の直下位置を実質的に避けて、前記バーナーを前記反応炉に設けたことを特徴とするフラーレン類の製造設備。

【請求項 2】 請求項 1 記載のフラーレン類の製造設備において、前記反応炉は有底筒状であって、底部に前記バーナーが上部に排気口がそれぞれ備えられ、しかも前記反応炉は斜めに配置されて、該反応炉の上部に形成される前記煤付着領域の直下領域に前記バーナーが無いか又は 10% 以下の範囲で交差していることを特徴とするフラーレン類の製造設備。

【請求項 3】 請求項 1 記載のフラーレン類の製造設備において、前記反応炉は有底筒状の反応炉本体を備えてその上部に排気口が備えられ、前記バーナーは前記反応炉本体の側壁に設けられた 1 又は 2 以上の短筒部を介して設けられていることを特徴とするフラーレン類の製造設備。

【請求項 4】 請求項 3 記載のフラーレン類の製造設備において、前記短筒部は、前記反応炉本体の軸心に対して外側に下り傾斜に設けられていることを特徴とするフラーレン類の製造設備。

【請求項 5】 請求項 1 記載のフラーレン類の製造設備において、前記バーナーは、前記反応炉の側壁に設けられていることを特徴とするフラーレン類の製造設備。

【請求項 6】 請求項 5 記載のフラーレン類の製造設備において、前記バーナーは実質的に環状となっていることを特徴とするフラーレン類の製造設備。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のフラーレン類の製造設備を用いて、炭素含有燃料ガス及び酸素含有ガスを噴き出す前記バーナーの上に煤を落下させることなく、前記反応炉内で炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスとを反応させて連続的にフラーレン類を製造するフラーレン類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フラーレン類 ( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{84}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{96}$  を含む) の製造設備及びこれを用いたフラーレン類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フラーレンは、ダイヤモンド、黒鉛に次ぐ第三の炭素同素体の総称であり、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$  等に代表されるような 5 員環と 6 員環のネットワークで閉じた中空殻状の炭素分子である。フラーレンの存在が最終的に確認されたのは比較的最近の 1990 年のことであり、比較的新しい炭素材料であるが、その特殊な分子構造ゆえ特異的な物理的性質を示すことが認められ、例えば以

下のような広範囲な分野に渡り、革新的な用途開発が急速に展開されつつある。

## (1) 超硬材料への応用

フラーレンを前駆体とすることで微細結晶粒子をもつ人工ダイヤモンド等の精製が可能となるため、付加価値のある耐摩耗材料への利用が期待されている。

## (2) 医薬品への応用

フラーレン薄膜に金属カリウムをドーブすると 18 K という高い転移温度を持つ超伝導材料を作り出すことができることが発見され、多方面から注目を集めている。

## (3) 半導体装置への応用

レジストに  $C_{60}$  を混ぜることでレジスト構造がより一層強化されることを利用し、次世代半導体製造への応用が期待されている。各種炭素数のフラーレンの中でも、 $C_{60}$  及び  $C_{70}$  は比較的合成が容易であり、それゆえ今後の需要も爆発的に高まることが予想されている。現在知られているフラーレンの製造方法としては、レーザー蒸着法、抵抗加熱法、アーク放電法、高周波誘導加熱法、燃焼法、ナフタリン熱分解法等があるが、燃焼炉中でヘリウム等の不活性ガスと酸素との酸素含有ガスと、ベンゼン、トルエン等の原料をガス化した炭素含有燃料ガスとを反応炉内で不完全燃焼させる燃焼法が比較的製造コストが安価である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この燃焼法においては、例えば、図 7 に示すようにフラーレン類の製造設備を構成する反応炉 (燃焼炉) 50 内にそれぞれ炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスとをバーナー 51 を介して導入し、減圧下で不完全燃焼させているのが一般的であるので、炭素を主体とする煤が発生し、この煤が反応炉 50 の天井 52 部分に付着し、付着量が多くなると重力によって反応炉 50 の下方に落下していた。このため、反応炉 50 の底部 53 に設けられたバーナー 51 上に煤が落ちて、バーナー 51 からの炭素含有燃料ガス及び酸素含有ガスの噴き出しに支障を生じるという問題があった。なお、54 は排気口を示す。本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、仮に反応炉に付着した煤が落下しても、反応炉の操業に影響を受けないフラーレン類の製造設備及びこれを用いたフラーレン類の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 前記目的に沿う第 1 の発明に係るフラーレン類の製造設備は、反応炉内に該反応炉の一部に設けたバーナーから酸素含有ガスと炭素含有燃料ガスとを供給し、減圧下でこれらを反応させて煤を発生させながらフラーレン類を製造するフラーレン類の製造設備であって、前記反応炉の煤付着領域の直下位置を実質的に避けて、前記バーナーを前記反応炉に設けている。これによって、煤付着領域から落下する煤がバーナーの上に落下し難いので、フラーレン類の製造を継続

的にできる。また、第2の発明に係るフラーレン類の製造設備は、第1の発明に係るフラーレン類の製造設備において、前記反応炉は有底筒状であって、底部に前記バーナーが上部に排気口がそれぞれ備えられ、しかも前記反応炉は斜めに配置されて、該反応炉の上部に形成される前記煤付着領域の直下領域に前記バーナーが無い又は10%以下の範囲で交差している。また、第3の発明に係るフラーレン類の製造設備は、第1の発明に係るフラーレン類の製造設備において、前記反応炉は有底筒状の反応炉本体を備えてその上部に排気口が備えられ、前記バーナーは前記反応炉本体の側壁に設けられた1又は2以上の短筒部を介して設けられている。第4の発明に係るフラーレン類の製造設備は、第3の発明に係るフラーレン類の製造設備において、前記短筒部は、前記反応炉本体の軸心に対して外側に下り傾斜に設けられている。

【0005】第5の発明に係るフラーレン類の製造設備は、第1の発明に係るフラーレン類の製造設備において、前記バーナーは、前記反応炉の側壁に設けられている。第6の発明に係るフラーレン類の製造設備は、第5の発明に係るフラーレン類の製造設備において、前記バーナーは実質的に環状となっている。そして、第7の発明に係るフラーレン類の製造方法は、第1～第6の発明に係るフラーレン類の製造設備を用い、炭素含有燃料ガス及び酸素含有ガスを噴き出す前記バーナーの上に煤を落下させることなく、前記反応炉内で炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスを反応させて連続的にフラーレン類を製造している。なお、第1～第7の発明において、バーナーは炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスが予めブリミックスされてバーナーのノズルから噴出する場合と、炭素含有燃料ガスを噴出するノズルと酸素含有ガスを噴出するノズルとは別々に設けられている場合を含む。更に、酸素含有ガスには、純酸素の他にヘリウム、アルゴン等の不活性ガスが混入して希釈されている場合も含む。

【0006】

【発明の実施の形態】続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施の形態につき説明し、本発明の理解に供する。ここに、図1は本発明の第1の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図、図2は本発明の第2の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図、図3は本発明の第3の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図、図4は図3における矢視A-A断面図、図5は本発明の第4の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図、図6は図5における矢視B-B断面図である。

【0007】図1に示すように、本発明の第1の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備10は、傾斜配置された反応炉（燃焼炉）11を有している。反応炉11の側壁12は、ステンレス鋼、耐熱鋼等の材料からなる殻体とその内側に貼られた耐火材とを有して構成されてい

る（以下の実施の形態においても基本的には同じ）。側壁12の上部は徐々に縮径する天井部13が一体的に連結され、その頂上部に排気口14が設けられている。排気口14には取付け用フランジが設けられている場合もある。そして、この反応炉11の軸心は鉛直線に対して10～80度（好ましくは20～70度の範囲）で傾いて設置されている。また、有底筒状の反応炉11の底部には炭素含有燃料ガス及び酸素含有ガスを噴き出す多数のノズルを有するバーナー15が設けられている。このバーナー15から炭素含有燃料ガス及び酸素含有ガスを徐々に噴き出し、反応炉11内で減圧下で不完全燃焼させると、煤が発生して天井部13に煤が付着する煤付着領域16が形成される。このバーナー15は炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスをブリミックスして反応炉11内に噴出するものであってもよいし、炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスを別々に噴出口又はパイプから噴出するものであってもよい（以下の実施の形態においても同じ）。

【0008】煤付着領域16と煤非不着領域との境界は、バーナー15の外周線を反応炉11の軸心に対して平行に上方に延長し（図1において線分a、bでその対向稜線が示されている）、天井部13と交差する円によって囲まれる領域であると解される。その理由は、反応炉11の側壁12は円筒状であり、バーナー15の実質的直径は反応炉11の内径の85～98%となっており、反応炉11の内径に近く、バーナー15の外周円に沿って不完全燃焼したガス及び煤が上昇し、天井部13でガスの流れが変わって煤が付着するからである。そして、実際的にはガスの流れが大きく変わる中心に近い部分の煤の付着度合いが大きく、その周囲ほど煤の付着度合いが少なくなる。従って、煤付着領域16の直下位置領域（図1において垂線cより右側）は煤の落下領域となるので、この煤落下領域17にバーナー15が存在しないことがより好ましいが、バーナー15が10%以下の範囲で交差しても實際上支障がないことになる。なお、実際的には煤非付着領域にも煤は付着することもあるが、この場合は付着する煤の量が少ないので、大きな問題とはならない。

【0009】続いて、図2に示す本発明の第2の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備について説明するが、前記実施の形態と同一の構成要素については同一の番号を付してその詳しい説明を省略する（以下の実施の形態においても同じ）。この実施の形態では、フラーレン類の製造設備は、その反応炉19が上部に屈曲部20を有し、10～80度（より好ましくは20～70度）の範囲で斜めに傾いた反応炉本体19aの底部にバーナー15が設けられている。バーナー15の外周円dを反応炉19の軸心に沿って斜め上方に延長させると、屈曲部20の部分に煤付着領域21が形成される。バーナー15はこの煤付着領域21の直下位置領域（図2におい

て線分eより右側)から外れて設けられている。なお、先の実施の形態で述べたように、バーナー15の上面積の10%以内の範囲で煤付着領域21の直下位置領域に交差してもよい。なお、23は反応炉本体19aに連続する水平配置された反応終了部を示し、この下流側に排気口が設けられている。前記実施の形態に係る反応炉11、19においては、その底部が水平面に対して傾斜しているが、図1、図2に示すように、その底部24、25を水平配置し、バーナー15も水平に配置する場合も本発明は適用される。

【0010】次に、図3、図4に示す本発明の第3の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備について説明する。第3の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の反応炉26は、直立配置された有底筒状の反応炉本体27を備え、その上部中央に排気口28が設けられている。反応炉本体27の下部側壁29には複数(この実施の形態では6)の短筒部30が反応炉本体27の軸心に対して外側に下り傾斜に、平面視して放射状に設けられ、その底部30aにバーナー31がそれぞれ設けられている。このバーナー31は前記したバーナー15と実質的に同じである。この実施の形態の場合には、煤付着領域32は反応炉本体27の天井部33に形成される。この理由は、各バーナー31から噴出された炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスとは反応炉本体27で不完全燃焼し、図示しない排気ポンプ(又は真空ポンプ)の吸引によって上方に移動し、天井部33に衝突して煤が付着するからである。

【0011】バーナー31はこの煤付着領域32の直下領域から避けて配置されているので、バーナー31の上に煤が溜まることはない。煤は反応炉本体27の底部34に溜まる。この実施の形態では反応炉本体27の底部34は平面状にしているが、図3に2点鎖線で示すように、逆円錐台状の煤回収部35を設け落下する煤を回収して、例えば、その下部に設けたロータリバルブを介して定期的に外部に排出するようにするのが好ましい。これによって、フラーレン類の連続製造が可能となる。なお、短筒部30の角度は任意であり、水平面に対して0度又は0度を超え80度の範囲で設置することが可能であるが、短筒部30は出来るだけ短いのが好ましく、施工上の都合からも、0~60度の範囲(更に好ましくは15~50度)で設けるのがよい。

【0012】図5、図6には本発明の第3の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備を更に発展させた本発明の第4の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備を示すが、図に示すように、反応炉36は反応炉本体37を有し、その下部側壁38に環状のバーナー39が設けられている。このバーナー39も基本的にはバーナー15と同じであって、ブリミックスされた炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスとを噴出するノズルを有するか、あるいは炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスとをそれぞれ独立に

噴出する多数のノズル(パイプ)を有している。なお、バーナー39の各噴出口は、下部側壁38から僅少の範囲で突出している場合と、下部側壁38に一致する場合と、下部側壁38から半径方向外側に配置される場合

(図6に破線で示す)がある。バーナー39の各噴出口が僅少の範囲で突出する場合には、上部からの煤がバーナー39の突出部分の上に多少被るが、噴出口の上に煤が被るわけではなく、従って、バーナー39の有効部分が実質的に煤付着領域32の直下にあることにはならない。

【0013】バーナー39が下部側壁38と一致する場合、及びバーナー39が下部側壁38から半径方向外側に位置する場合には、バーナー39上に煤が被ることがないので、極めて有効であるが、反応炉本体37の直径が大きい場合には、炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスとの反応が反応炉本体37の周囲で行われるので反応炉36の利用率が下がる。従って、第3の実施の形態に係る反応炉26と同様、第4の実施の形態に係る反応炉36は、中型又は小型のフラーレン類の製造設備に好ましく適用される。第3、第4の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備においては、各バーナー31、38は上下方向に1段であったが、2段あるいは3段以上とすることもできる。これによって、より効率的にフラーレン類を製造できる。

【0014】本発明は個々の実施の形態に限定されるものではなく、以上に説明した各実施の形態の構成要素を組み合わせるフラーレン類の製造設備を構成する場合にも本発明は適用される。また、実施の形態においては、炭素含有燃料ガスとしては任意のものを使用でき、例えば、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン等の直鎖又は分岐鎖を有する脂肪族飽和若しくは不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエンの他、オルト、メタ、パラのキシレン、ナフタリン、アントラセン等の芳香族炭化水素やこれらの混合物等がある。燃焼法における燃焼方法や状態はフラーレンが生成する条件であれば、任意の条件を設定してよいが、一般的には、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスと酸素の混合ガス(酸素含有ガス)を用いて、前述の炭素含有燃料ガスを不完全燃焼させる方法を用いる。この際の燃焼温度は、炭素含有燃料ガスの種類にもよるが、通常1000~2100℃、より好ましくは1200~1700℃程度である。また、燃焼における炭素含有燃料ガスと酸素含有ガスとの割合も適宜選択すればよいが、理論燃焼酸素含有ガス量に対して、より少ない酸素含有ガス量となる。また、反応炉内の圧力は、フラーレンが製造可能な圧力であれば任意であるが、一般的には、10~600torr、より好ましくは10~100torrであるのがよい。

【0015】

【発明の効果】請求項1~6記載のフラーレン類の製造設備及び請求項7記載のフラーレン類の製造方法は、以

10

20

30

40

50

上の説明から明らかなように、反応炉の煤付着領域の直下位置を実質的に避けて、バーナーを反応炉に設けたので、バーナーの上に煤が被さって、炭素含有燃料ガスや酸素含有ガスの発生が制限されることがない。従って、保守点検が容易となる他、長時間連続運転が可能となる。特に、請求項2記載のフラーレン類の製造設備においては、反応炉は有底筒状であって、底部にバーナーが上部に排気口がそれぞれ備えられ、しかも反応炉は斜めに配置されて、反応炉の上部に形成される煤付着領域の直下領域にバーナーが無い又は10%以下の範囲で交差しているため、実質的にバーナーの上に煤が被さらない。更には、落下する煤が反応炉の一方側に偏るので、煤の回収が容易となる。請求項3記載のフラーレン類の製造設備においては、反応炉は有底筒状の反応炉本体を備えてその上部に排気口が備えられ、バーナーは反応炉本体の側壁に設けられた1又は2以上の短筒部を介して設けられているので、バーナーには確実に煤が被ることがなく、長期連続運転が可能となる。更には、酸素含有ガスと炭素含有燃料ガスの不完全燃焼（即ち、反応）が

【0016】請求項4記載のフラーレン類の製造設備は、短筒部は、反応炉本体の軸心に対して外側に下り傾斜に設けられているので、炭素含有燃料ガスや酸素含有ガスの噴出がやや上を向くことになり、ガスの流れがより層流に近づき、よりフラーレン類の発生効率が増す。請求項5記載のフラーレン類の製造設備は、バーナーは、反応炉の側壁に設けられているので、煤が被ることはない。更に、酸素含有ガスと炭素含有燃料ガスの不完\*

\*全燃焼が炉の側壁側でなく中央側で行われるので、反応炉本体の耐火構造の設計が容易となる。請求項6記載のフラーレン類の製造設備は、バーナーは実質的に環状となっているので、より均一に酸素含有ガスと炭素含有燃料ガスとを炉心に向けて吹き出すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図である。

【図4】図3における矢視A-A断面図である。

【図5】本発明の第4の実施の形態に係るフラーレン類の製造設備の概略側断面図である。

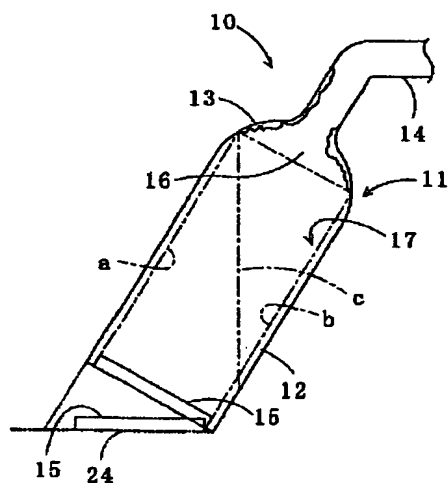
【図6】図5における矢視B-B断面図である。

【図7】フラーレン類の製造に使用する反応炉の説明図である。

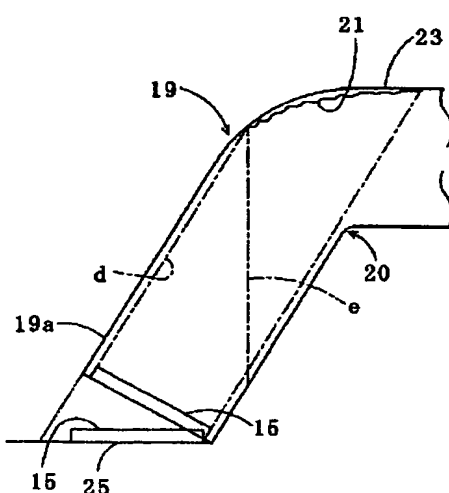
【符号の説明】

10：フラーレン類の製造設備、11：反応炉、12：側壁、13：天井部、14：排気口、15：バーナー、16：煤付着領域、17：煤落下領域、19：反応炉、19a：反応炉本体、20：屈曲部、21：煤付着領域、23：反応終了部、24、25：底部、26：反応炉、27：反応炉本体、28：排気口、29：下部側壁、30：短筒部、30a：底部、31：バーナー、32：煤付着領域、33：天井部、34：底部、35：煤回収部、36：反応炉、37：反応炉本体、38：下部側壁、39：バーナー

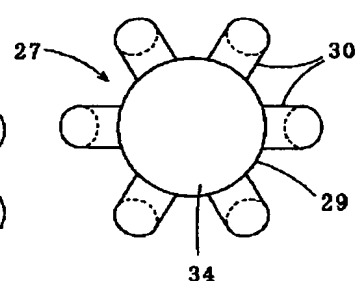
【図1】



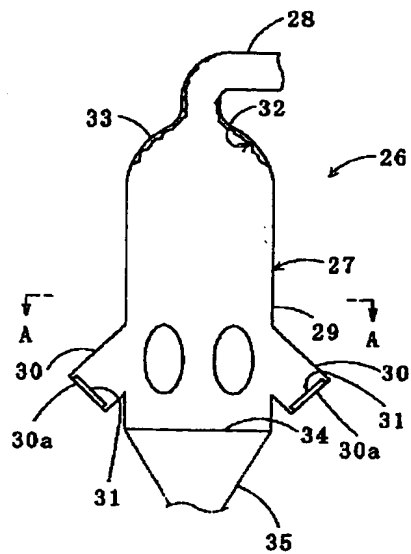
【図2】



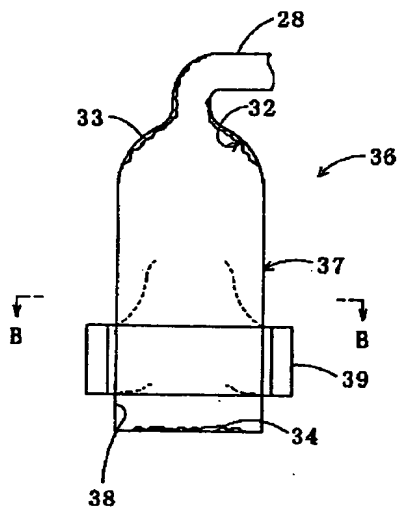
【図4】



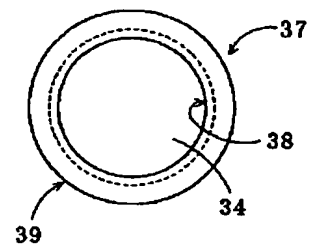
【図3】



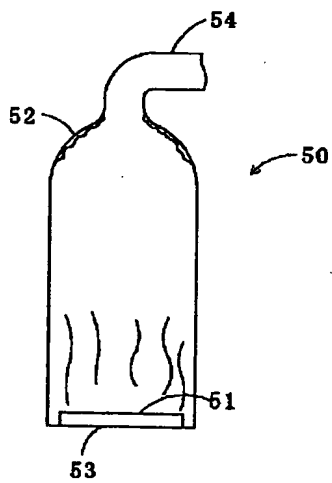
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 有川 峯幸  
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB02 CC01 CC09